

# Mechanistic investigation of the initial phase of ozone decomposition in drinking water and wastewater

Impact on the oxidation of emerging contaminants,  
disinfection and by-products formation

**Doctoral Thesis****Author(s):**

Buffle, Marc-Olivier

**Publication date:**

2005

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005162223>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 16266

**Mechanistic Investigation of the  
Initial Phase of Ozone Decomposition  
in Drinking Water and Wastewater**

**Impact on the Oxidation of Emerging Contaminants,  
Disinfection and By-products Formation**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH  
for the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES

presented by  
MARC-OLIVIER BUFFLE

Dipl. Bau Ing. ETH  
born May 8<sup>th</sup> 1970  
citizen of Canada and Switzerland

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Bernhard Wehrli, examiner  
Prof. Dr. Willem Koppenol, co-examiner  
PD Dr. Urs von Gunten, co-examiner

Zurich 2005

## Summary

Ozone has been used in the water treatment industry for disinfection and oxidation purposes since the late 1800s. Among oxidation processes, typical applications are taste, odor and color removal. In recent years, concerns following measurements of trace amounts of contaminants in the water supplies have triggered an interest in more specific applications such as oxidation of antibiotics, hormones, pesticides and cyanotoxins. Current investigations show that ozone is an efficient oxidant for many of these emerging contaminants.

When added to natural water, ozone decomposes rapidly and secondary oxidant species, in particular  $\text{HO}^\bullet$  are formed. The decomposition occurs in two phases, a rapid initial phase with half-lives of the order of seconds and a second phase with half-lives of the order of tens of minutes. The initial phase is too rapid to be resolved with existing measurement techniques such as batch-dispenser systems. Nevertheless, it is of considerable importance as a large fraction of the added ozone is consumed during the first 20 seconds. A case in point is wastewater ozonation where, under standard conditions, 100% of the added ozone is consumed prior to 20 seconds.

The goal of this research project was to investigate and characterize the initial phase of ozone decomposition in drinking and wastewater and assess its impact on key ozonation processes such as the oxidation of emerging contaminants, disinfection and formation of by-products. To this end, an experimental system needed be designed that could provide measurements 100 times faster than batch-dispenser systems.

A continuous quench-flow system was developed that allows measurements to be made 100 milliseconds after ozone addition. It was used to characterize ozone decomposition and HO• generation during the initial phase of ozonation. Ozone decomposition kinetics was found to be of higher order in the initial phase than during the second phase where it generally follows an empirical first-order rate-law. Moreover, the addition of HO• scavengers did not stabilize ozone decomposition during the initial phase. This indicates that the initial phase is not controlled by the autocatalytic chain reaction that is responsible for ozone decomposition during the second phase. Hence, it suggests that the initial phase is controlled by the direct reaction of ozone with specific moieties contained in the organic matter. The kinetics of the initial phase was subsequently accurately reproduced with a kinetic model that accounts for a distribution of those reactive moieties, thereby supporting the above hypothesis.

HO• exposures measured during the initial phase were very high. In fact, the oxidation mechanisms involved during the first 20 seconds of ozonation in natural waters and wastewaters are akin to ozone-based advanced oxidation processes. This has important consequences for the oxidation of micro-pollutants because compounds that are not reactive with ozone might still go through significant transformation due to the presence of high concentrations of HO•. Consequently, HO•-induced oxidation products might represent an important fraction of all products, which is noteworthy because they might display different degrees of biochemical inactivation than ozone-induced oxidation products. Ozone exposures measured in wastewater also showed that a significant degree of disinfection can be achieved even though ozone has entirely reacted prior to 20 seconds.

The origin of the rapid initial ozone decomposition and the high HO• yields was investigated further. Amines and phenolic functionalities, which are ubiquitous moieties in organic matter and react readily with ozone when deprotonated, were shown to generate very high yield of HO• upon ozonation. It was also found that chlorination or bromination of secondary amines resulted in an almost complete inhibition of HO• generation upon ozonation, while halogenation of phenol did not.

Hence, we conclude that the initial phase of ozone decomposition is caused by amino compounds and activated aromatics of the organic matter, which readily react with ozone and generate high concentration of HO•. During the second phase, however, those moieties have already been oxidized and ozone decomposition is controlled by the autocatalytic radical chain reaction.

Bromate is a carcinogen that might form during the ozonation of bromide-containing waters. Two bromate minimization strategies were investigated consisting of in one case a pretreatment with ClO<sub>2</sub>• and in the other of Cl<sub>2</sub> followed by NH<sub>3</sub> addition. Both processes are based on the concept of decreasing HO•-induced bromate formation during the initial phase. When combined with a pH decrease, both control strategies were able to decrease bromate formation roughly by a factor of 30.

## Résumé

L'ozone est utilisé depuis la fin du 19<sup>ème</sup> siècle par l'industrie du traitement de l'eau, pour son pouvoir oxydant et désinfectant. Les buts traditionnels de l'oxydation sont l'élimination de goût, d'odeur et de couleur. La récente découverte de l'existence de contaminants en concentrations traces dans les eaux de surface a accru l'intérêt pour des applications plus spécifiques de l'ozone, telles que l'oxydation d'antibiotiques, d'hormones, de pesticides et de cyanotoxines. Les études actuelles montrent que l'ozonation est très efficace pour nombre de ces nouveaux contaminants.

Lorsque l'ozone est introduit dans l'eau, il se décompose rapidement et des espèces chimiques oxydantes secondaires se forment, en particulier le radical hydroxyl HO<sup>•</sup>. La décomposition se produit en deux phases: une phase initiale rapide ayant une durée de demi-réaction de l'ordre de quelques secondes, et une seconde phase ayant une durée de demi-réaction de l'ordre de quelques dizaines de minutes. La phase initiale est trop rapide pour pouvoir être suivie par les techniques de mesures classiques en réacteur discontinu. Cette phase présente pourtant un intérêt considérable car elle consomme une grande partie de l'ozone ajouté. L'ozonation des eaux usées en est un exemple extrême où, dans des conditions standards, 100% de l'ozone ajouté est consommé avant que toute mesure puisse être effectuée.

Le but de ce travail a été d'étudier et de caractériser la phase initiale de la décomposition de l'ozone dans les eaux potables et usées et d'évaluer son rôle sur les processus clés d'ozonation, tels que la désinfection, l'oxydation des contaminants émergents et la formation de produits secondaires. Pour cela, un système a dû être développé permettant d'effectuer des mesures 100 fois plus rapides qu'en utilisant un système

en réacteur discontinu. Nous avons mis au point un système « quench-flow en continu » qui permet d'effectuer des mesures à partir de 100 millisecondes après l'addition d'ozone. Le système a été appliqué à la mesure de la décomposition de l'ozone et de la génération de HO• dans les eaux de surface et les eaux usées. Il a permis de démontrer que la décomposition de l'ozone suit une cinétique d'ordre supérieur à celle du premier ordre généralement observée durant la seconde phase. L'addition d'un produit consommant HO• montre que la phase initiale n'est pas contrôlée par la chaîne de réactions auto-catalytiques qui détermine la seconde phase. Ce résultat suggère que la phase initiale est principalement provoquée par la réaction directe de l'ozone avec des groupements fonctionnels spécifiques contenus dans la matière organique. La cinétique de décomposition initiale a pu être modélisée au moyen de distributions hypothétiques de groupements fonctionnels réactifs, ce qui confirme cette hypothèse.

De très fortes concentrations de HO• ont pu être mesurées durant la phase initiale, au point que dans les eaux naturelles et les eaux usées, les processus d'oxydations correspondant aux 20 premières secondes d'ozonation sont similaires à ceux observés lors de l'application de procédés d'oxydation avancée. Ceci a d'importantes conséquences pour l'élimination par l'ozone de contaminants émergents; en effet, des composés peu réactifs avec l'ozone peuvent tout de même subir une transformation importante grâce à la présence de fortes concentrations de HO•. On peut donc s'attendre à ce qu'une large proportion des produits d'oxydation soient dus à HO•, ce qui pourrait avoir une influence sur l'inactivation biochimique des molécules dont l'élimination est recherchée. Les expositions d'ozone ( $\int O_3 dt$ ) mesurées dans les eaux usées ont aussi permis d'estimer que le niveau de désinfection peut-être très important même lorsque l'ozone réagit entièrement durant les 20 premières secondes.

Les causes de la rapide décomposition initiale de l'ozone et du fort rendement de formation de  $\text{HO}^\bullet$  ont été étudiées et ont montré que les composés aminés et phénoliques, qui sont très répandus dans la matière organique et réagissent facilement avec l'ozone génèrent une forte production de  $\text{HO}^\bullet$ . Nous en concluons que la phase initiale de la décomposition de l'ozone est causée par des composés aminés et des aromatiques activés qui réagissent directement avec l'ozone pour former  $\text{HO}^\bullet$ . Lors de la deuxième phase, ces groupements fonctionnels sont déjà oxydés et la décomposition de l'ozone est contrôlée par la chaîne de réactions auto-catalytiques.

Le bromate est un cancérigène, formé durant l'ozonation d'eaux contenant du bromure. Deux stratégies de minimisation de formation du bromate ont été étudiées en détails. L'une d'entre elles consiste en un prétraitement avec le dioxyde de chlore,  $\text{ClO}_2^\bullet$ , et l'autre en une addition de  $\text{Cl}_2$ , suivie de  $\text{NH}_3$ . Les deux méthodes sont basées sur le principe de la diminution de la formation de bromate par  $\text{HO}^\bullet$  durant la phase initiale. En les combinant avec un abaissement du pH, ces stratégies peuvent diminuer la formation de bromate par un facteur supérieur à 30.